

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-222101

(43)Date of publication of application : 17.08.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
B41N 1/14
C08F 2/44
C08F 2/48
C08F290/04
G03F 7/00
G03F 7/029
G03F 7/031
G03F 7/032
G03F 7/038

(21)Application number : 2000-031272

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 09.02.2000

(72)Inventor : FURUKAWA AKIRA
ARAKI YUTAKA**(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE MATERIAL**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative photosensitive composition having high sensitivity, excellent in preservability and giving a planographic printing plate excellent in printing performance.

SOLUTION: The photosensitive composition contains a nitroxyl compound besides a dye and a borate complex. A planographic printing plate utilizing the composition is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-222101

(P2001-222101A)

(43) 公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ド*(参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 2 | G 0 3 F 7/004 | 5 0 2 2 H 0 2 5 |
| B 4 1 N 1/14 | | B 4 1 N 1/14 | 2 H 0 9 6 |
| C 0 8 F 2/44 | | C 0 8 F 2/44 | B 2 H 1 1 4 |
| 2/48 | | 2/48 | 4 J 0 1 1 |
| 290/04 | | 290/04 | 4 J 0 2 7 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-31272(P2000-31272)

(22) 出願日 平成12年2月9日 (2000.2.9)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 古川 彰

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 荒木 豊

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物および感光性平版印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 ネガ型感光性組成物として高感度でかつ保存性に優れており、更に印刷性に優れた平版印刷版を与える。

【解決手段】 色素およびボレート錯体を含む感光性組成物に於いて、ニトロキシル化合物を併せて含むことを特徴とする感光性組成物およびこれを利用した平版印刷版。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 色素およびボレート錯体を含む感光性組成物に於いて、ニトロキシル化合物を併せて含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 ボレート錯体を対アニオンとして含む四級塩化合物とカチオン性色素およびニトロキシル化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項3】 ボレート錯体を対アニオンとして含むカチオン性色素とニトロキシル化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項4】 上記何れかの請求項において、該感光性組成物に含まれるバインダーとしてカルボキシ基を有するポリマーを含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項5】 上記何れかの請求項において、該感光性組成物に含まれるバインダーとして側鎖に重合性二重結合を有するポリマーを含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項6】 上記何れかの請求項において、該感光性組成物中に更に重合性二重結合を有する化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項7】 上記何れかの請求項において、該感光性組成物中に更にトリハロアルキル置換化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項8】 上記何れかの請求項において感光性組成物に含まれる該色素が750nm以上の波長領域の光を吸収することを特徴とする感光性組成物。

【請求項9】 上記何れかの請求項における該感光性組成物を利用したことを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感光性組成物に関し、更にこれを利用した感光性平版印刷版材料に関する。更に詳しくは、レーザーを用いて画像形成可能な感光性組成物および感光性平版印刷版材料に関する。更に、プリント配線基板作成用レジストや、カラーフィルター、蛍光体パターンの形成等に好適な感光性組成物に関する。また、特に近赤外光の波長範囲にある光に感度を有するネガ型の感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】可視光に感光性を有する光ラジカル発生系の一つの例として、ボレート錯体を対アニオンに有するカチオン性色素を利用する系が広く知られている。例えば特開昭62-143044号公報、米国特許第4,772,530号、同4,772,541号公報等に記載されるように、可視光領域に吸収を有する種々のカチオン性色素に対し、対アニオンとしてトリフェニルアルキルボレート等のようなボレート錯体を導入することで、カチオン性色素が吸収する波長領域の光により高感度なラジカル発生を行うことが知られている。この場合

の機構として、光励起した色素へボレート錯体から電子移動を行い、電子一個を失ったボレート錯体からアルキルラジカルが開裂して発生することから光ラジカル発生系を構成するものと説明されている。カチオン性色素の選択により種々の波長の光に感光性を有する光ラジカル発生系が容易に組めるため、これらを利用した光重合系をマイクロカプセル内に封入した感光系を用いるフルカラー記録材料が上記特許明細書中に記載されている。

【0003】上記のようなボレート錯体は色素と結合した形でなくとも、例えば金属イオンやアンモニウム等のカチオンとの組み合わせによる塩であっても、これらと色素との組み合わせにおいても同様な光ラジカル発生系と成りうるということが知られている。米国特許第4,950,581号公報においては、対アニオンを有しないメロシアン、クマリン、キサントン、チオキサントン色素等と金属ボレート塩、アンモニウムボレート塩の組み合わせからなる光ラジカル発生系が開示されており、或いは米国特許第5,143,818号公報等にはアニオン色素との組み合わせにおける同様な光ラジカル発生系が開示されている。

【0004】上記のような種々の光ラジカル発生系は通常アクリレートモノマー等のモノマーとの組み合わせによって光重合開始系としての使われ方をする場合が多いが、アクリレートモノマーの暗所での熱重合を防止し、系の保存性を向上させる目的で種々の重合禁止剤、酸化防止剤等の安定化剤を添加することが行われる。しかしながら、こうした場合に於いてもボレート錯体と組み合わせる色素の性質によっては暗所での熱的なラジカル発生あるいはボレート錯体の分解が無視できない場合があった。特に、感光波長が可視光領域に於いても長波長になるに従い、こうした波長に感光性を持たせるための色素とボレート錯体の組み合わせに於いては、熱的な安定性が不足し、高温下で保存された場合や、室温下に於いても長期に亘る保存を経た場合には感度が大幅に低下する場合や、カブリを生ずる問題があり、こうした保存性を改良する方法が求められていた。

【0005】感光波長については、近年小型で安価な近赤外光領域の半導体レーザーが露光光源として注目されており、或いは1000nmを超える赤外光領域の固体レーザーも露光光源として使用される場合があり、これらを利用するため、可視光より長波長の光、即ち750nm以上の波長での近赤外領域、赤外領域に感光性を持たせることが検討されてきた。上記のボレート錯体を利用する系に於いても、こうした近赤外および赤外波長領域に吸収を有する色素とボレート錯体の組み合わせが検討されているが、熱的な安定性に関しては、可視光領域の感光系と比較しても極めて安定性に劣る場合があり解決策が求められているのが現状である。

【0006】光ラジカル発生系を利用した感光性組成物

の応用の一つとして平版印刷版が挙げられる。特にレーザー露光によりラジカルを発生させ、露光部に於いてラジカル重合あるいはラジカル架橋反応が生起されることで露光部が硬化し、未露光部との溶解性に差異を生じるために、適当な現像液で処理を行うことにより支持体表面にレリーフ像が形成され、この部分にインキを選択的に付着させることで印刷版としての利用が行われる。

【0007】上記のような印刷版用途での検討はボレート錯体を用いる系およびそれ以外の光ラジカル発生系および光重合開始系でも行われているが、高感度および保存性の両者を満足する安定な材料が未だ見出されておらず、改善が求められていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のようなボレート錯体を含む光ラジカル発生系とこれを利用した感光性組成物および平版印刷版材料に於いて、熱的安定性を改良し、長期に亘る保存性においても良好な安定性を示す高感度な感光性組成物およびこれを用いた平版印刷版材料を提供することを課題とする。さらに、750nm以上の近赤外および赤外光の波長領域の光に感光性を有するボレート錯体を含む熱安定性および長期に亘る保存性に優れた感光性組成物およびこれを利用した平版印刷版材料を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、ボレート錯体と色素を含む感光系において、ニトロキシル化合物を併せて含むことで基本的には解決出来る。本発明に於いて言うボレート錯体とは一般式化1で表される構造を有するアニオンである。

【0010】

【化1】



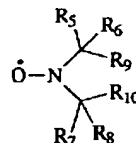
【0011】化1において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々同じであっても異なっても良く、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

【0012】上記のボレート錯体はアニオンであり、これと塩を形成するカチオンが同時に存在する。この場合のカチオンとしては、アルカリ金属イオン、オニウムイオンおよびカチオン性色素が挙げられる。オニウム塩としては、アンモニウム、スルホニウム、ヨードニウムおよびホスホニウム化合物が挙げられる。アルカリ金属イオンおよびオニウム化合物とボレート錯体との塩を用いる場合には、別に増感色素を添加することで可視光から赤外光の波長範囲での感光性を付与することが行われるが、カチオン性色素を対カチオンとして使用する場合には、こうしたカチオン性色素が目的とする波長領域の光を吸収する場合には、別途増感色素を添加する必要がない場合もある。

【0013】本発明で言うニトロキシル化合物とは、例えばTEMPO（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オキシル）のように酸素中心ラジカルやビニルモノマーとは反応せず、炭素中心ラジカルと速やかに反応するためスピントラップ剤、重合禁止剤として広く利用されているものであり、一般式化2で表される化合物を言う。さらに、好ましいニトロキシル化合物の例を化3に示す。

【0014】

【化2】

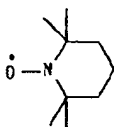


【0015】化2において、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は各々同じであっても異なっても良く、水素原子、或いはリン酸エステル基等のようなその他置換可能な任意の基を表す。 R_9 および R_{10} は各々同じであっても異なっても良く、置換していても良いアルキル基、アリール基を表すが、互いに連結して環を形成していても良い。環を形成する場合に於いては環を形成するアルキレン鎖上において水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミノ基、イソシアナート基等の置換基が結合していても良い。

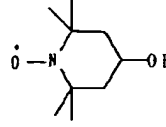
【0016】

【化3】

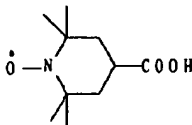
(ST-1)



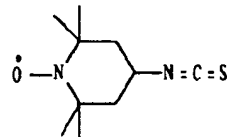
(ST-2)



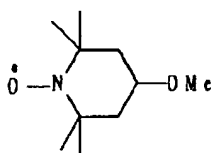
(ST-3)



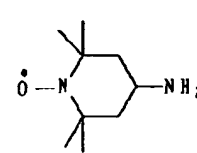
(ST-4)



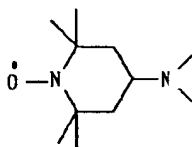
(ST-5)



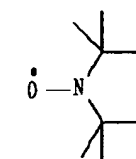
(ST-6)



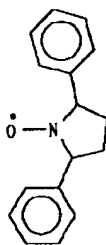
(ST-7)



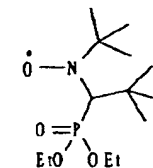
(ST-8)



(ST-9)



(ST-10)



【0017】先に述べたボレート錯体を含む光ラジカル発生系においては、暗所に於いても種々の機構によりボレート錯体の分解やこれと組み合わせて使用する色素の分解等により感度が徐々に低下する問題がある。特に高温下で保存された場合の感度劣化が著しい場合があるが、こうした感度劣化を防止する上で上記のようなニトロキシル化合物が極めて有効であることを見出したことが本発明の骨子である。

【0018】ボレート錯体を用いる系に限らず、一般的に光重合開始系を利用した感光性組成物に於いては、重合用モノマーとして種々のアクリレートモノマー等が使用される場合があり、この場合、モノマーの熱重合を防止する等の目的で種々の重合禁止剤が通常添加される。重合禁止剤として例えば、キノン系、フェノール系等の化合物が使用され、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、カテコール、t-ブチルカテコール、2-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等の

化合物が用いられることがある。これらの重合禁止剤は感光材料の保存中に生じるモノマーの熱重合を防止する上で有効であるが、感光材料の感度低下を防止する上では何ら効果が期待されず、特に本発明に係わるボレート錯体を含む感光材料では、感度低下に関し何ら効果が認められないものであった。本発明に係わるニトロキシル化合物は重合禁止剤としての効果があることは知られているが、ボレート錯体を含む感光材料に於いて感度低下を有効に防止する効果については従来知られていなかった事実である。

【0019】本発明に係わる好ましい様態の一つとして、ボレート錯塩を色素とともに含む感光性組成物であり、この場合のボレート錯塩は可視光から赤外光の波長領域に感光性を示さず、増感色素の添加によって初めてこうした波長領域の光に感光性を示すものである。

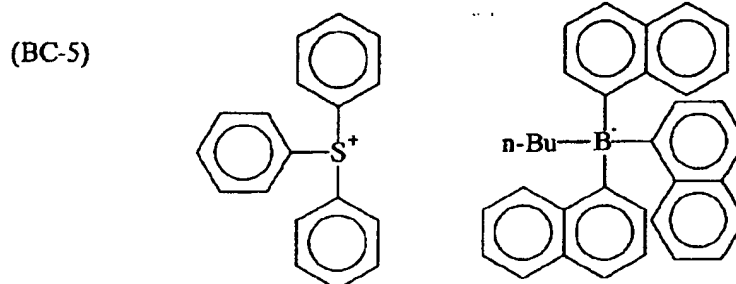
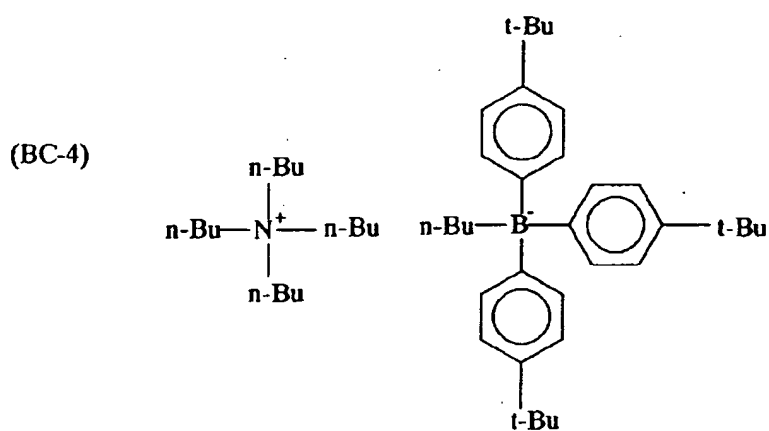
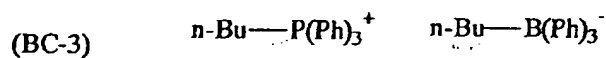
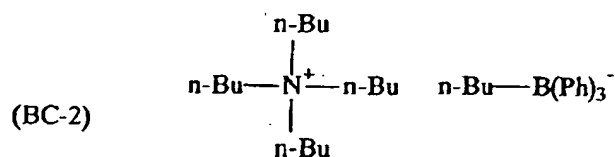
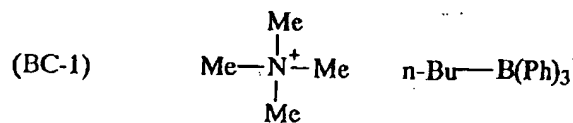
【0020】この場合のボレート錯塩としては、先に示した化1で表されるボレート錯体を対アニオンとして含

む塩であり、塩を形成するカチオンとしてはアルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が好ましく使用される。特に好ましい例は、ボレート錯体とのオニウム塩として、テトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、

トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましいボレート錯塩の例を化4に示す。

【0021】

【化4】



【0022】上記のようなボレート錯塩とともに使用する

る増感色素については特に制限は無いが、カチオン性色

素、アニオン性色素および電荷を有しない中性の色素としてメロシアニン、クマリン、キサントゲン、チオキサントゲン、アゾ色素等が使用できる。これらの内で特に好ましい例は、カチオン色素としてのシアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、アジン、チアジン、キサントゲン、オキサジン、アクリジン、ローダミンおよびアザメチン色素から選ばれる色素である。これらのカチオン性色素との組み合わせに於いては特に高感度でかつ保存性

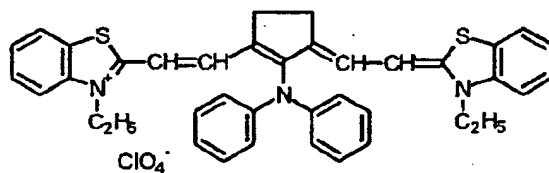
に優れるために好ましく使用される。

【0023】上記の色素の中で、特に本発明の課題の一つである750nm以上の近赤外から赤外光の波長領域の光に感光性を持たせる系に於いては、増感色素としてこうした波長領域に吸収を有することが必要であり、こうした目的で使用される特に好ましい例を化5および化6に示す。

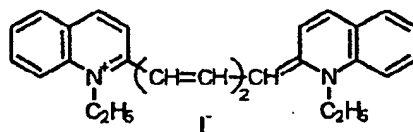
【0024】

【化5】

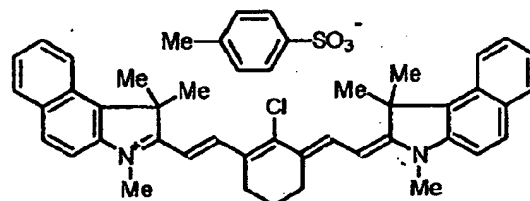
S-1



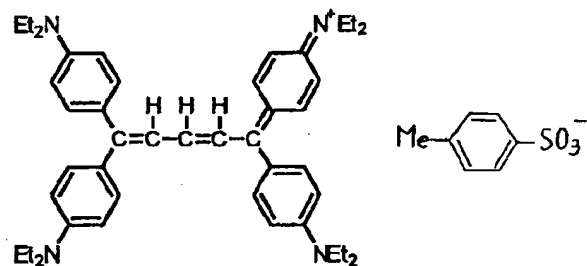
S-2



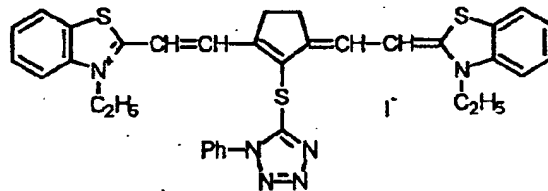
S-3



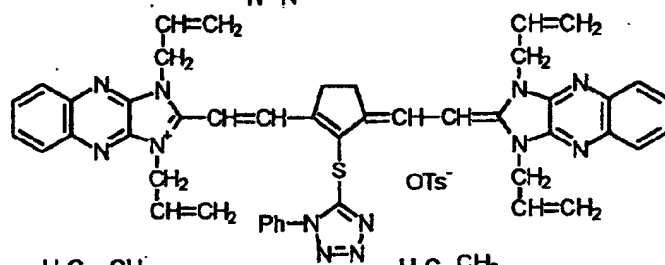
S-4



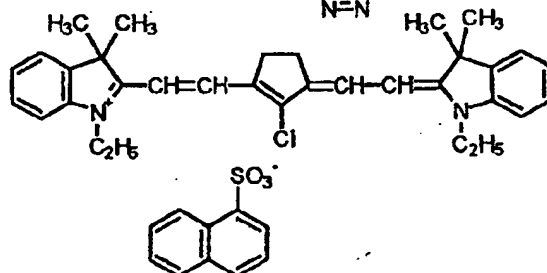
S-5



S-6

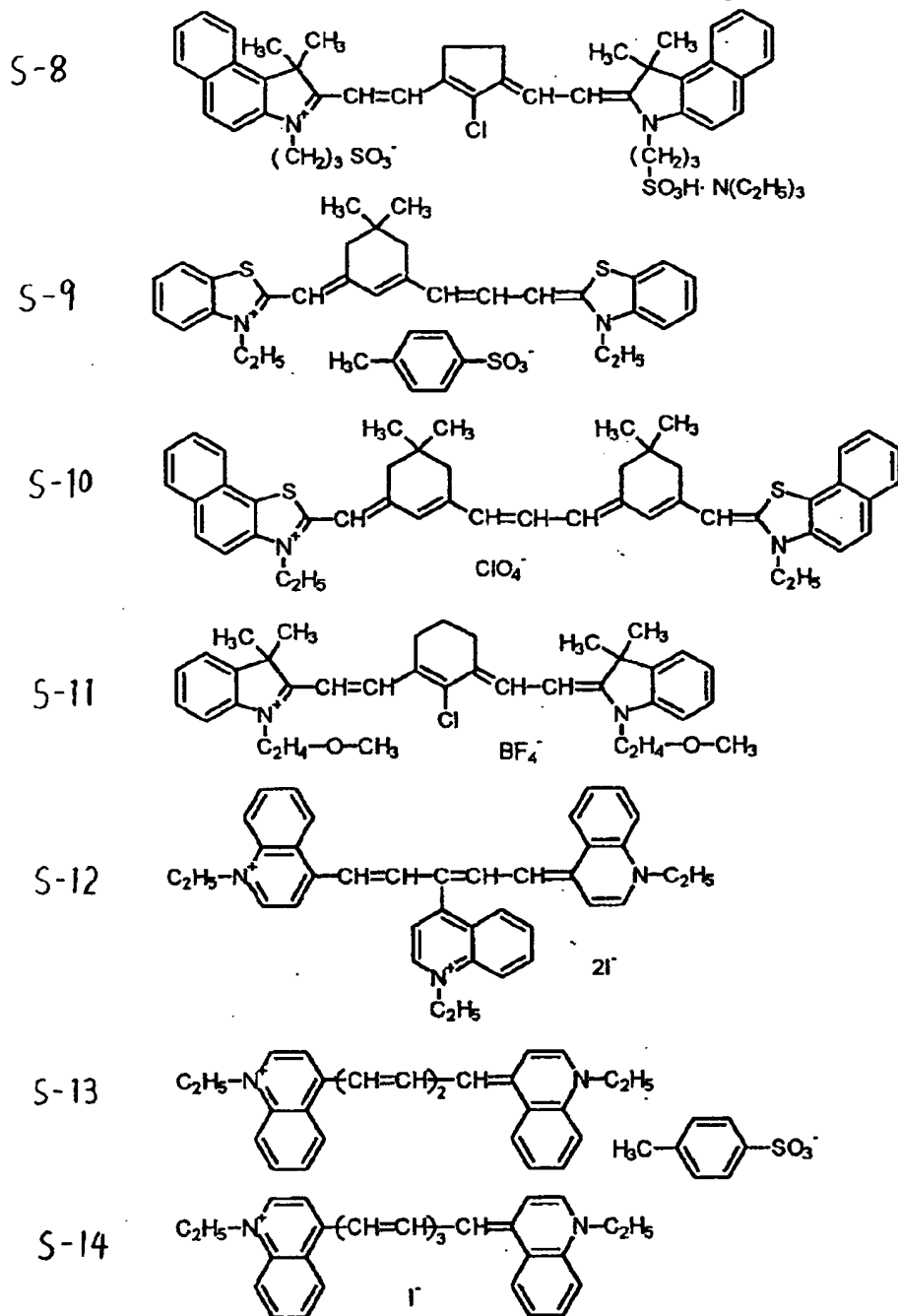


S-7



【0025】

【化6】



【0026】上記のような色素とボレート錯塩の量的な比率に於いて好ましい範囲が存在する。色素1重量部に対してボレート錯塩は0.01重量部から100重量部の範囲で用いることが好ましく、更に好ましくはボレート錯塩は0.1重量部から50重量部の範囲で使用するが好ましい。一般に色素に対するボレート錯塩の割合が増加するに従って感度が上昇するため、両者の比率を調整することで感度を最適な程度に調整することが出来るため極めて好ましい。

【0027】さらに、上記の系について先に述べたニトロキシル化合物を添加することにより保存性が大幅に改

善されるものであるが、ボレート錯塩に対するニトロキシル化合物の割合に関しても好ましい範囲が存在する。即ち、ボレート化合物1重量部に対してニトロキシル化合物は0.001重量部から1重量部の範囲で使用するが好ましく、これを下回る割合では保存性を向上させる効果が認め難く、また上限を上回る割合で使用した場合にはニトロキシル化合物がラジカルを失活させる影響が大きく、感度を低下させる場合があるため好ましくない。

【0028】本発明に係わる好ましい様態のもう一つの場合として、ボレート錯体を対アニオンとして含むカチ

オン性色素を含む感光性組成物であり、この場合においてもニトロキシル化合物を添加することによって、高感度でかつ保存性に優れた感光性組成物を得ることが出来る。ボレート錯体が色素の対アニオンとして含まれることにより、先の場合と同様に高感度であることが特徴であるが、この場合に於いてはボレート錯体と色素の比率が固定されているために、感度については色素およびボレート錯体の構造のみで決定されるが、必要に応じて、

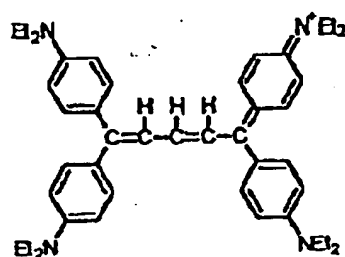
先に述べたようなボレート錯塩を適宜添加することによっても感度を調整することが可能である。

【0029】この場合についても近赤外から赤外光の波長領域に感度を有するための好ましい色素／ボレート錯体の例を化7および化8に示す。

【0030】

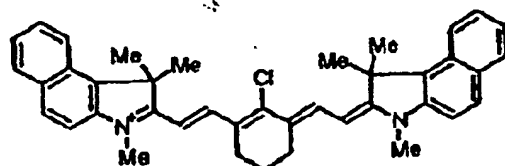
【化7】

SB-1



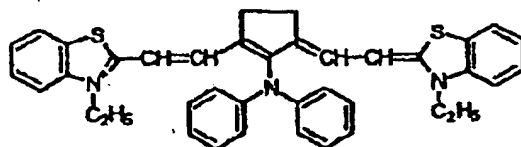
$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

SB-2



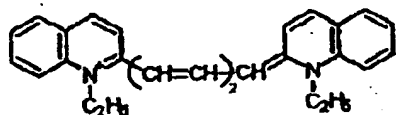
$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

SB-3



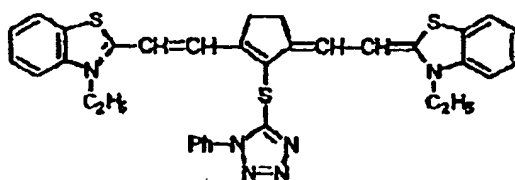
$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

SB-4



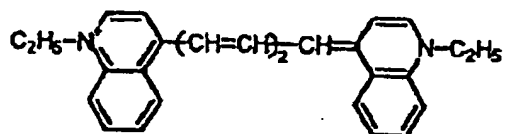
$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

SB-5



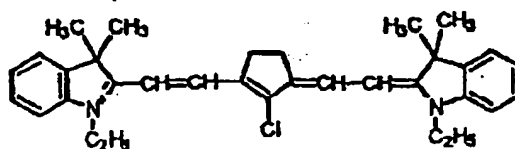
$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

SB-6



$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

SB-7

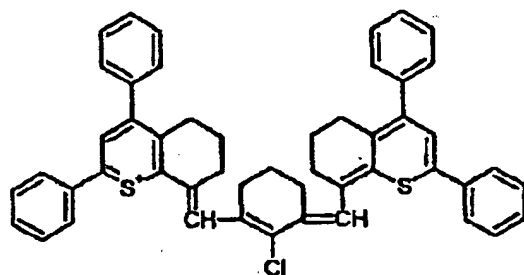


$n\text{-Bu}-\text{B}(\text{Ph})_3^-$

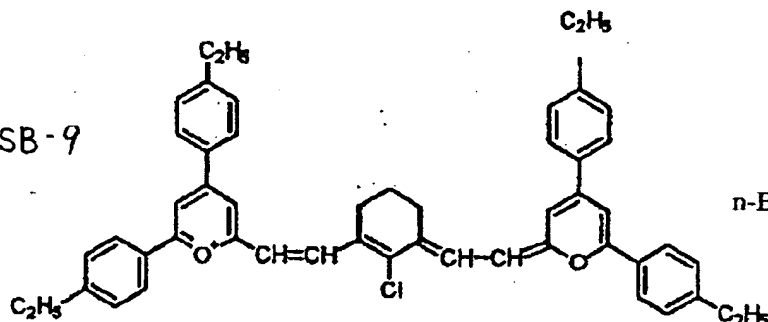
[0031]

[化8]

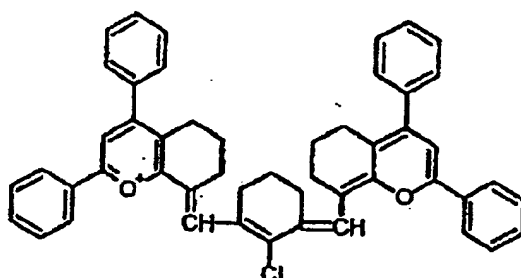
SB-8

n-Bu—B(Ph)₃

SB-9

n-Bu—B(Ph)₃

SB-10

n-Bu—B(Ph)₃

【0032】上記のような色素／ボレート錯体の系を使用した場合に於いても、ニトロキシル化合物の割合については先の場合と同様に好ましい範囲が存在する。即ち、色素／ボレート錯体1重量部に対して、ニトロキシル化合物の好ましい割合は0.01重量部から10重量部であり、さらには、0.1重量部から5重量部の範囲で用いる場合が保存性を顕著に向上させるため極めて好ましい。

【0033】以上述べてきたような色素、ボレート錯体およびニトロキシル化合物を含む感光性組成物において、高感度であり保存性に優れた光ラジカル発生系が見出されたものであるが、ここで発生するラジカルを利用する感光性組成物としては、上記の要素以外に種々の添加物を組み合わせることで種々の目的に対応した感光性材料を構成することが可能である。こうした他の要素としては、バインダー、重合性化合物、重合禁止剤、着色

剤、光重合促進剤等が挙げられる。

【0034】上記に挙げた要素の一つとしてのバインダーについては特に制限は無いが、使用する色素、ボレート錯体、ニトロキシル化合物や他の添加剤を含んでいてもこれらを析出することが無い溶解性が高いことが好ましい。具体的には、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシルスチレン、4-アセトキシルスチレン、4-カルボキシルスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシルスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸2-ヒドロキシルエチル、メタクリル

酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは4級アンモニウム塩基を有するモノマーとして4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジェチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニ

ルエーテル類、その他、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを単独あるいはこれらの任意の組み合わせで含む共重合体をバインダーとして使用することが出来る。

【0035】さらにはバインダーとしては、アルカリ性水溶液に可溶性を有することが好ましく、そのためにカルボキシル基含有モノマーを共重成分として含む重合体であることが特に好ましい。この場合、共重合体組成にカルボキシル基含有モノマーの割合として、トータル組成100重量%中に於いて5重量%以上99重量%以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。

【0036】上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

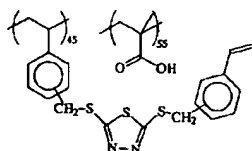
【0037】上記の例以外のバインダーの好ましい例としてはフェノール性水酸基を有するポリマーが挙げられ、ポリビニルフェノール、フェノール樹脂、ポリヒドロキシベンゼン等もバインダーとして好ましく用いることが出来る。

【0038】バインダーの構造中には光ラジカル発生剤から生じるラジカルに反応性を有する置換基を有する場合も好ましく用いられる。例えば、バインダー側鎖に重合性二重結合を導入した場合については極めて高感度なネガ型の感光性組成物を与えることから特に好ましく用いられる。特に好ましいバインダーの例を化9、化10および化11に示す。尚、式中の数字は重合体中の各繰返し単位の重量部を表す。

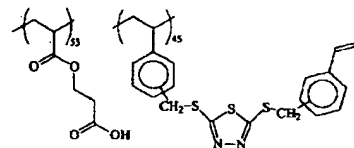
【0039】

【化9】

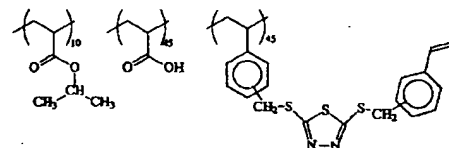
(P-1)



(P-2)



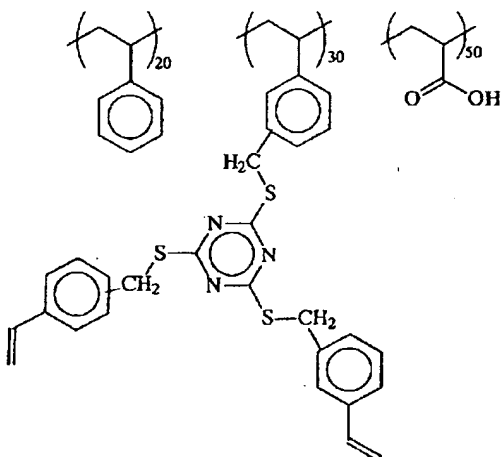
(P-3)



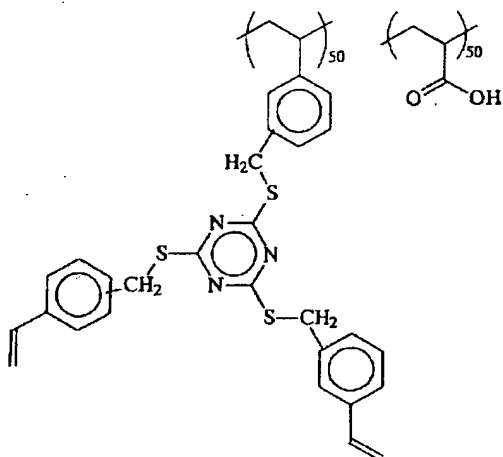
【0040】

【化10】

(P-4)

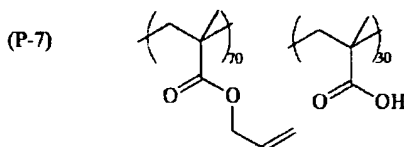
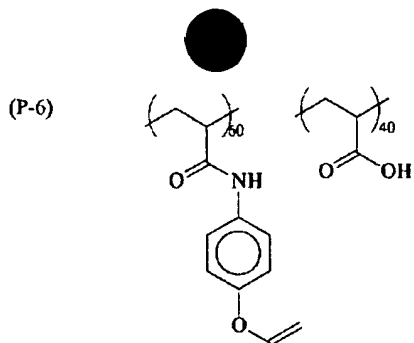


(P-5)



【0041】

【化11】



【0042】上記のようなバインダー中に於ける色素、ボレート錯体およびニトロキシル化合物に対する割合に於いては好ましい範囲が存在する。後者の3つの要素に関する好ましい割合は既に述べた通りであるが、例えばバインダーに対する色素の好ましい割合については、バインダー1重量部に対して色素は0.001から1重量部の範囲で用いることが好ましく、さらに0.005から0.5重量部の範囲で用いられることが更に好ましい。

【0043】感光性組成物を構成する他の要素として重合性化合物即ち重合性二重結合を有する化合物が挙げられる。好ましい重合性化合物の例としては、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソノルボルニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート等の単官能アクリル系モノマーや、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールグリセロールトリアクリレート、グリセロールエポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。

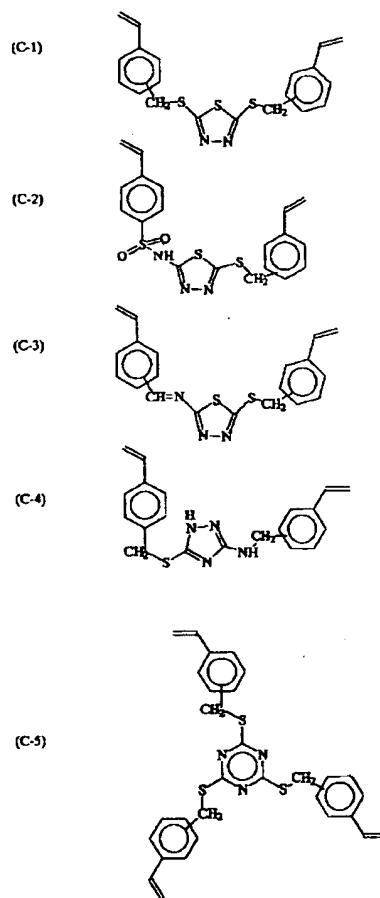
【0044】或いは、上記の重合性化合物に代えてラジカル重合性を有するオリゴマーも好ましく使用され、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種オリゴマーとしてポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタ

ン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等も同様に使用されるが、これらも重合性化合物として同様に扱うことが出来る。

【0045】或いは上記以外の重合性化合物として、スチレンおよびスチレン誘導体が挙げられ、特に好ましい重合性化合物として化12に示す例が挙げられる。

【0046】

【化12】



【0047】上記のような重合性化合物とバインダーの比率に関しては好ましい範囲が存在し、バインダー1重量部に対して重合性化合物は0.01重量部から10重量部の範囲で含まれることが好ましく、さらに0.05重量部から1重量部の範囲で含まれることが特に好ましい。

【0048】感光性組成物を構成する他の要素として重合禁止剤の添加も好ましく行うことが出来る。例えば、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく使用され、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、カテコール、t-ブチルカテコール、2-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等の化合物が好ましく用いられる。これらの重合禁止剤と先に述べた重合性化合物との好ましい割合は、重合性化合物1重量部に対して0.001から0.1重量部の範囲で使用すること

が好ましい。

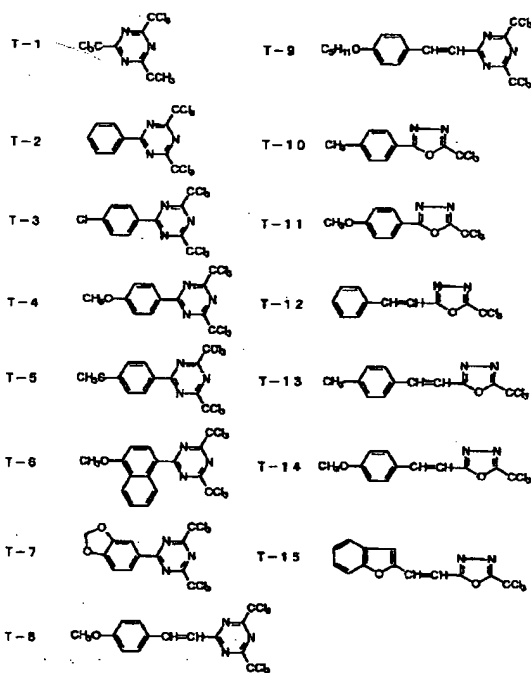
【0049】感光性組成物を構成する他の要素として着色剤の添加も好ましく行うことが出来る。着色剤としては露光および現像処理後に於いて画像部の視認性を高める目的で使用されるものであり、カーボンブラック、フタロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素等の各種の色素および顔料を使用することが出来、バインダー1重量部に対して0.005重量部から0.5重量部の範囲で好ましく添加することが出来る。

【0050】感光性組成物を構成する他の要素として光重合促進剤の添加も好ましく行うことが出来る。光重合促進剤として用いることの出来る例としては、トリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物としてs-トリアジン化合物およびオキサジアゾール誘導体、トリハロアルキルスルホニル化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、チタノセン化合物、ケトオキシム化合物、チオ化合物、有機過氧化物等が好ましい例として挙げることが出来る。

【0051】上記の内、本発明において特に好ましい光重合促進剤はトリハロアルキル置換化合物であり、トリハロアルキル置換したs-トリアジン化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物が極めて好ましく用いることが出来る。これらの特に好ましい例を化13および化14に示す。

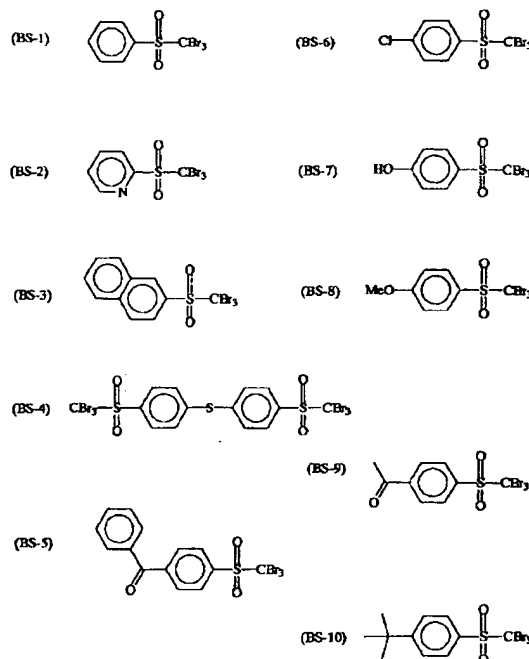
【0052】

【化13】



【0053】

【化14】



【0054】光重合促進剤を用いる場合に於いて、その感光性組成物中に於ける好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル100重量部中に於ける割合として0.5重量部から50重量部の範囲で含まれることが好ましい。

【0055】感光性組成物を構成する要素については上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して含有することも出来る。例えば感光性組成物のブロッキングを防止する目的もしくは現像後の画像のシャープネス性を向上させる等の目的で無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。さらには感光層を保護する目的等で感光層に隣接する形で別の層を設けても良く、具体的にはポリビニルアルコール等を用いたオーバー層を感光層上に設けることも好ましく行うことが出来る。

【0056】上記に示す様な感光性組成物を利用した平版印刷版材料として使用する場合の感光層自体の厚みに関しては、支持体上に0.5ミクロンから10ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに1ミクロンから5ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述した種々の要素を混合した溶液を作成し、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

【0057】上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する材料を印刷版として使用するためには、これに密着露光あるいはレーザー走査露光を行い、露光された部分が架橋することでアルカリ性現像液に対する溶

解性が低下することから、後述するアルカリ性現像液により未露光部を溶出することでパターン形成が行われる。

【0058】本発明に係わるレーザー走査露光に使用する特に好ましいレーザー光源は、近赤外領域に共振波長を有するレーザーであり、各種半導体レーザー、YAGレーザーやガラスレーザー等の固体レーザーが最も好ましい。

【0059】アルカリ性現像液としては、バインダーを溶解する液で有れば特に制限は無いが、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアンモニウムヒドロキシド等のようなアルカリ性化合物を溶解した水性現像液が良好に未露光部を選択的に溶解し、下方の支持体表面を露出出来るため極めて好ましい。さらには、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ベンジルアルコール等の各種アルコール類をアルカリ性現像液中に添加することも好ましく行われる。こうしたアルカリ性現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアゴム等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

【0060】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

【0061】実施例1（ニトロキシル化合物の添加効果）

ポリビニルフェノール（マルカリンカー、S-1P、丸善石油化学製）、 α -クレゾールノブラック樹脂をそれぞれ用いて、各々固形分10重量部に対して0.5重量部になるよう化7中SB-1で示されるボレート錯体を対アニオンに有するカチオン性色素（昭和電工製近赤外吸収染料IRB）を添加して、ジオキサン90重量部に溶解し、ドクターバーを使用して、厚みが0.24mmである砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板上に乾燥厚みが1.5ミクロンになるよう塗布乾燥した。

【0062】得られた感光材料をタングステンランプを光源とする感光計を使用し、かつ光源からの光の内750nm以下の光をカットするフィルターを通して、所望画像を焼き付けたネガパターンを重ねて20秒間露光を行った。この時の光量としては10mW/cm²程度の値であった。露光部においては色素の脱色が生じており、緑色の背景に露光部が白く脱色したパターンが形成された。

【0063】同じ感光材料を80℃に加熱した乾燥器内に1時間放置した後、同様に露光を行ったところ、露光部の色素の変化は認められず、パターンは肉眼では認め

られなかった。また反射スペクトルを測定したところ、加熱前後での未露光部の色素の吸光度変化は殆ど認められなかったが、フレッシュ試料では露光部の色素の吸光度は減少するものの、加熱保存した試料では露光による色素の吸光度の変化は認められなかった。

【0064】次に、上記の感光材料中にさらに化3中ST-1で示される化合物（TEMPO）を0.4重量部添加した同様な試料を作成して、全く同様に露光試験を行ったところ、80℃1時間加熱後に於いても、試料作成直後と全く同様に露光部の色素が脱色することが確認された。同じ試料を50℃に加熱した乾燥器内で2週間放置し、露光試験を行ったところ、同様に露光部の色素の脱色が生じており、色素の感度には変化は認められなかった。TEMPOを添加しない場合には同様の保存条件では色素の感度は大幅に低下しており、露光を行っても脱色は認められなかった。

【0065】実施例2～9および比較例1、2

実施例1と同様に、厚みが0.24mmである砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板を使用して、この上に下記の処方で示される感光性塗工液を乾燥厚みが1.5ミクロンになるよう塗布を行い、70℃の乾燥器内にて5分間乾燥を行った。尚、比較例1及び2として、下記の配合中、ニトロキシル化合物を含まない試料を作成し、同様に評価を行った。

| | |
|-----------------|-----------|
| バインダー（化9中P-1） | 10重量部 |
| 色素（化7中SB-1） | 0.5重量部 |
| ボレート錯塩（化4中BC-2） | 無し或いは2重量部 |
| 重合性化合物（化12中C-5） | 無し或いは5重量部 |
| 光重合促進剤（化13中T-4） | 無し或いは1重量部 |
| 化3中のニトロキシル化合物 | 0.2重量部 |
| ヒドロキノ | 0.1重量部 |
| ジオキサン | 70重量部 |
| シクロヘキサノ | 20重量部 |

【0066】上記のようにして作成した感光材料（平版印刷版材料）を円筒形ドラムの外面に巻き付け、830nmに発光する出力1.2W（可変0～1.2W）の半導体レーザーを使用して、ドラム回転速度300～2000rpmの間でレーザー照射エネルギーおよびドラム回転速度を種々変化させて露光試験を行った。この際のレーザー光のスポット径は10ミクロンに調整した。露光後にアルカリ性現像液として、富士写真フィルム製PS版用現像液DP-7を水により8倍に希釈した液を使用して、現像液中に10秒間浸漬して現像を行ない、水洗後に10ミクロン線が明瞭にアルミ板上に形成されるための最小露光エネルギーを感光材料の感度とし、mJ/cm²の単位で表示した（数値が小さいほど感度が高いことを表す）。結果を表1にまとめた。尚、現像後に得られた画像形成を行ったアルミ板を通常のガム引き処理を行い、通常のオフセット印刷機を使用して印刷試験を行ったが、全ての例に於いて良好なインキ乗りおよび

耐刷性を示した。

【0067】

【表1】

| 試料 | BC-2 | C-5 | T-4 | ニトロキシル化合物 | 感度 |
|------|------|-----|-----|-----------|-----|
| 実施例2 | 無し | 無し | 無し | ST-1 | 800 |
| 実施例3 | 2 | 無し | 無し | ST-1 | 300 |
| 実施例4 | 無し | 5 | 無し | ST-1 | 200 |
| 実施例5 | 無し | 無し | 1 | ST-1 | 300 |
| 実施例6 | 無し | 5 | 1 | ST-1 | 60 |
| 実施例7 | 2 | 5 | 1 | ST-1 | 50 |
| 実施例8 | 無し | 5 | 1 | ST-2 | 60 |
| 実施例9 | 無し | 5 | 1 | ST-5 | 60 |
| 比較例1 | 無し | 無し | 無し | 無し | 800 |
| 比較例2 | 2 | 5 | 1 | 無し | 50 |

【0068】上記の結果は試料を作成後に直ちに評価を行った結果であるが、同一の試料について、50℃に調節した乾燥器内に2週間試料を保存し、その後に同様な評価を行った結果を表2に示した。実施例2～9については印刷試験に於いても保存後の試料はフレッシュ時と

全く同様に良好な結果を示したが、比較例1および2については、レーザー露光を行っても感度を示さず、製版不能であったことから、印刷試験は実施出来なかった。

【0069】

【表2】

| 試料 | フレッシュ感度 | 50℃保存後の感度 |
|------|---------|--------------|
| 実施例2 | 800 | 800 |
| 実施例3 | 300 | 300 |
| 実施例4 | 200 | 200 |
| 実施例5 | 300 | 300 |
| 実施例6 | 60 | 60 |
| 実施例7 | 50 | 50 |
| 実施例8 | 60 | 60 |
| 実施例9 | 60 | 60 |
| 比較例1 | 800 | 1000以上(感度なし) |
| 比較例2 | 50 | 1000以上(感度なし) |

【0070】実施例10～12および比較例3、4
実施例2～9と同様に、厚みが0.24mmである砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板を使用して、この上に下記の処方で示される感光性塗工液を乾燥厚みが1.5ミクロンになるよう塗布を行い、70℃の乾燥器内にて5分間乾燥を行った。尚、比較例3及び4として、下記の配合中、ニトロキシル化合物を含まない試料を作成し、同様に評価を行った。

バインダー(化9中P-3) 10重量部
色素 0.3重量部
ボレート錯塩(化4) 2重量部
重合性化合物(化12中C-1) 5重量部
光重合促進剤(化13または化14) 1重量部

化3中のニトロキシル化合物 0.2重量部
ハイドロキノン 0.1重量部
ジオキサン 70重量部
シクロヘキサノン 20重量部

【0071】上記のようにして作成した感光材料(平版印刷版材料)を円筒形ドラムの外面に巻き付け、先の実施例と全く同様にして製版および現像を行った。先の実施例と全く同様にして露光感度を求め、結果を表3にまとめた。さらに、得られた試料を用いて同様に印刷試験を実施したところ、全ての例に於いて良好なインキ乗りおよび耐刷性を示した。

【0072】

【表3】

| 試料 | 色素 | ポレート錯塩 | 光重合促進剤 | トリメチル化合物 | 感度 |
|--------|-----|--------|--------|----------|-----|
| 実施例 10 | S-4 | BC-1 | T-4 | ST-1 | 20 |
| 実施例 11 | S-1 | BC-1 | BS-1 | ST-2 | 50 |
| 実施例 12 | S-3 | BC-2 | BS-2 | ST-5 | 100 |
| 比較例 3 | S-4 | BC-1 | T-4 | 無し | 20 |
| 比較例 4 | S-1 | BC-2 | BS-1 | 無し | 50 |

【0073】上記の結果は試料を作成後に直ちに評価を行った結果であるが、同一の試料について、50℃に調節した乾燥器内に2週間試料を保存し、その後に同様な評価を行った結果を表4に示した。実施例10～12については印刷試験に於いても保存後の試料はフレッシュ時と全く同様に良好な結果を示したが、比較例3および

4については、レーザー露光を行っても感度を示さず、製版不能であったことから、印刷試験は実施出来なかった。

【0074】

【表4】

| 試料 | フレッシュ感度 | 50℃保存後の感度 |
|--------|---------|--------------|
| 実施例 10 | 20 | 30 |
| 実施例 11 | 50 | 70 |
| 実施例 12 | 100 | 100 |
| 比較例 3 | 20 | 1000以上（感度なし） |
| 比較例 4 | 50 | 1000以上（感度なし） |

【0075】

【発明の効果】ポレート錯体を含む光ラジカル発生系とこれを利用した感光性組成物および平版印刷版材料に於いて、熱的安定性を改良し、長期に亘る保存性において

も良好な安定性を示す高感度な感光性組成物およびこれを用いた保存性、印刷性に優れた平版印刷版材料が得られる。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-------|--------------|-------------|
| G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 | G 0 3 F 7/00 | 5 0 3 |
| 7/029 | | 7/029 | |
| 7/031 | | 7/031 | |
| 7/032 | | 7/032 | |
| 7/038 | 5 0 1 | 7/038 | 5 0 1 |

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA12 AB03 AB13 AB15
AC08 AD01 BC31 BC51 CA14
CA28 CA41 CA50 CB13 CB14
CB17 CB29 CB43 CB52 CC01
2H096 AA07 AA08 AA26 AA28 BA05
BA06 BA20 EA04 GA08
2H114 AA04 AA24 BA01 BA10 DA21
DA41 EA03 EA10
4J011 PA40 PA48 PA49 PB24 PB25
QA03 QA09 QA11 QA12 QA21
QA22 QA23 QB03 QB14 QB19
QB24 SA64 SA76 SA78 SA79
SA82 SA86 SA88 TA01
4J027 AA01 AB03 AE01 AG01 BA05
BA07 BA08 BA11 BA12 BA19
BA26 BA28 CA23 CA25 CA28
CA34 CB04 CC04 CD10

THIS PAGE BLANK (USPTO)